

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-004274

(43)Date of publication of application : 11.01.1983

(51)Int.Cl. H01M 8/22

(21)Application number : 56-102596

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.06.1981

(72)Inventor : KAWANA HIDEJIRO
HORIBA TATSUO
IWAMOTO KAZUO
FUJITA KAZUNORI
TAMURA KOKI

(54) METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the cell voltage and greatly enhance the methanol utilization efficiency of the captioned cell.

CONSTITUTION: In a methanol fuel cell which includes a methanol electrode, an oxidizing electrode and a cation exchange resin film containing the electrolyte that is present among the both electrodes, the above-mentioned cation exchange resin film is made to have the methanol transmission factor less than $1 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{mol/l}) \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^2$. When the methanol transmission factor goes down under the border-line of about $1 \times 10 \text{mol}/(\text{mol/l}) \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^2$, the cell voltage suddenly rises and the excellent discharge characteristic can be obtained. Also, using the cation exchange resin film whose methanol transmission factor is $1 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{mol/l}) \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^2$, and when said cell is discharged in current density $60 \text{mA}/\text{cm}^2$, at temperature 60°C , the methanol utilization ratio is 83%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—4274

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 8/22

識別記号

庁内整理番号
7268—5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月11日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ メタノール燃料電池

⑯ 特 願 昭56—102596

⑰ 出 願 昭56(1981)6月30日

⑱ 発 明 者 川名秀治郎

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 藤田一紀

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉒ 発 明 者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 メタノール燃料電池

特許請求の範囲

1. 燃料極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質を含有する陽イオン交換樹脂膜を含むメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換樹脂膜が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} / (\text{mol/L} / \text{L}) \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数を有するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

2. 燃料極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質を含有する陽イオン交換樹脂膜を含むメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換樹脂膜が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} / (\text{mol/L} / \text{L}) \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数および 0.7 g cm^2 以下の電気抵抗を有するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

発明の効果を説明

本発明はメタノールを燃料とする燃料電池に関するものである。

メタノール燃料電池は基本的な構成要素はメタ

ノール極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質からなっている。そして、一般的にはメタノールの利用効率や放電特性を向上させるために、上記両電極間に陽イオン交換樹脂膜を設けている場合が多い。即ち、この陽イオン交換樹脂膜は燃料であるメタノールが酸化極の方に移行するのを抑えることにより該メタノールが酸素と直接反応（燃焼反応）するのを防止することにより、電気エネルギーとして有効に利用できるようにするとともに、水素イオンに対しては良好な選択透過性を示すことにより優れた放電特性を与えるのに寄与するものである。しかしながら、この種のメタノール燃料電池にあつても十分な電池性能とメタノールの利用効率を有するまでには至っていない。

本発明の目的は電池性能、特に電池電圧が高く、かつメタノールの利用効率の高いメタノール燃料電池を提供することにある。

本発明者らは陽イオン交換樹脂膜について鋭意検討した。特にそのメタノール透過係数に着目し検討した結果、この透過係数が電池電圧とメタノ

ールの利用効率に密接な関係を有し、しかも、その関係に特異な特徴を有することを発見した。これにより本発明が見出されたものである。

本発明は、メタノール極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質を含有する膜イオン交換樹脂膜を含むメタノール燃料電池において、前記膜イオン交換樹脂膜が $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数を有するものであることを特徴とする。

本発明を第1図により説明する。第1図は単位セル1個からなるメタノール燃料電池の縦断面図で、1はメタノール極、2は酸化極、3は電解質を含む膜イオン交換樹脂膜、4はメタノールまたは H_2SO_4 などの電解質を含むメタノール（アノライト）、5は電池ケース、6はメタノールまたはアノライト供給口、7は脱酸ガス排出口、8は空気もしくは酸素などの酸化剤供給口、9はその供給口、10は酸化剤あるいは酸化剤と水蒸気の排出口である。本発明によれば膜イオン交換樹脂膜3を $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメ

タノール透過係数を有するものとしたことにより以下に詳述するように、電池電圧が高く、かつメタノールの利用効率を大巾に向上させることができる。この効果は単位セルを幾つか組合せた所謂燃料電池とした電池においても同様にもたらされるものである。

本発明における以下の実施例に基づき膜イオン交換樹脂膜のメタノール透過係数と電池電圧との関係を説明する。ここで、膜イオン交換樹脂膜を透過するメタノールの量 ($Q: \text{mol}$) は下式により求められる。

$$Q = P \cdot S \cdot C \cdot T$$

P : 透過係数 ($\text{mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2$)

S : 膜面積 (cm^2)

C : 膜両側のメタノール溶液相互の濃度差 (mol/L)

T : 透過時間 (cm)

実施例1

種々のメタノール透過係数を有するスルホン型膜イオン交換樹脂膜（電気透析用として知られ

ているステレンとジビニルベンゼンを主成分とする共重合樹脂、電気抵抗約 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) を用い、第1図に示す構成の電池を組立てた。各電極としては、大きさ $9.5 \text{ cm} \times 1.4 \text{ cm}$ のタンタル金網にポリテトラフルオロエチレンを結着剤として吸着した白金黒を 1 cm^2 当たり 20 mg 塗布して空気極（正極）及びメタノール極（負極）とした。各電極の厚さは 1 mm である。アノライトは硫酸濃度 3 M 、メタノール濃度 1 M のものを用いた。上記の正極及び負極の間に厚さ 0.1 から 0.2 cm の樹脂膜（イオン交換膜をはさみ、互いに密着させたもの）を1単位セルとする。アノライト中のメタノールは負極1上で分解し水素イオンを発生する。水素イオンは樹脂膜（イオン交換膜）を過つて正極2で空気中の酸素と反応して水となる。この水は排出口10から排出される。メタノールが分解した時に電子を放出し、電子は外部回路を過つて正極に達し電気エネルギーとなる。

上記電池につき、以下の条件により放電実験を行なった。

電流密度: $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$

温度: 60°C

実験結果を第2図に示す。

第2図から明らかなように、電池電圧はメタノール透過係数約 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2$ を現にそれ以下になると急激に上昇しており、良好な放電特性を示している。これは全く意外な結果である。

また上記実施例の電池において、メタノール透過係数 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2$ の膜イオン交換樹脂膜を用い、電流密度 $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、温度 60°C 、で放電させた場合のメタノール利用効率は 83% である。

本発明者らは膜イオン交換樹脂膜の電気抵抗についても検討した結果、 $0.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下のものを用いた場合には膜イオン交換樹脂膜の形状、性質を防止できることを見出した。即ち、膜の電気抵抗が高いと発熱のためにその温度上昇により変形あるいは変質する。電気抵抗が $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ のものを用いた場合、 1 cm^2 当たり、1分間の発熱量は

0.052 cal/cm²で、膜厚0.1 cm、膜面積1 cm²、膜の比熱0.01 calとすると、1分間当りの温度上昇は5℃になる。陽イオン交換樹脂膜の殆どのが90℃程度で変形、変質するため、温度上昇は80℃以下に抑えることが望ましい。そして、本発明者らによれば、熱放散の故に、90℃に上昇するには10分以上要することを実験的に確認した。そして、膜抵抗が0.7 Ω・cm²以下の場合、1分間当り温度上昇は3.5℃となるが、熱放散により80℃以上には温度上昇しないことを実験的に明らかにした。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例になるメタノール燃料電池の構造を示す縦断面図、第2図は陽イオン交換樹脂膜のメタノール透過係数と電池電圧との関係を示すグラフ、第3図は陽イオン交換樹脂膜の電気抵抗と電池電圧との関係を示すグラフである。

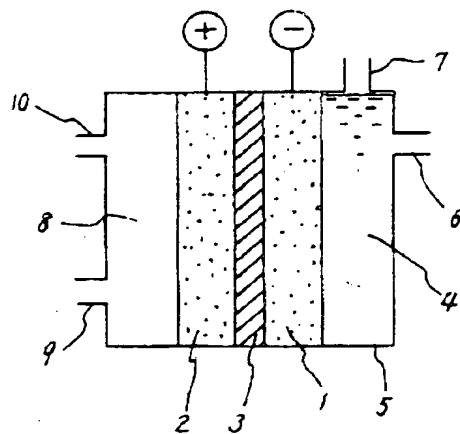
1…メタノール極、2…酸化極、3…電解質を含む陽イオン交換樹脂膜、4…メタノールまたは電

解質を含むメタノール、5…電池ケース、6…メタノールまたは電解質とメタノールの供給口、7…炭酸ガス排出口、8…酸化剤室、9…酸化剤供給口、10…酸化剤もしくは酸化剤と水蒸気の排出口。

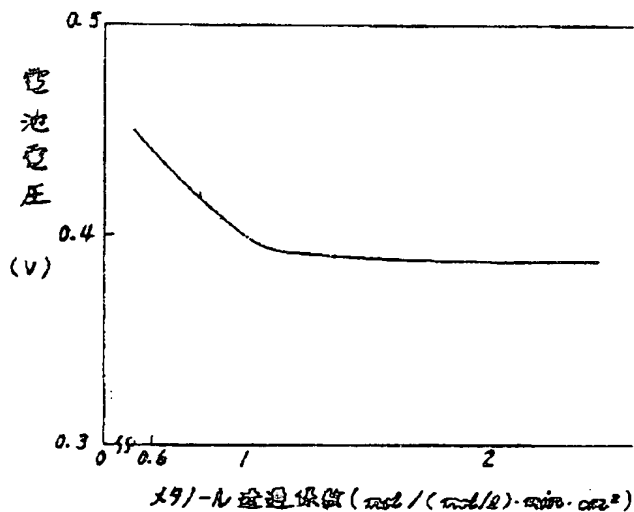
代理人 弁護士 高橋明夫



第1図



第2図



手 続 補 正 書 (方式)

昭和 56 年 12 月 23 日

特許庁長官 島田 幸樹 殿

事件の表示

昭和 56 年 特許願 第 102596 号

発 明 の 名 称 メタノール燃料電池

補 正 を す る 者

特許出願人

生 産 京京都千代田区丸の内一丁目5番1号

日 立 製 作 所
代 表 者 三 田 勝 茂

代 理 人

京京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社日立製作所 電話 東京425-4281 (大代出)

5(510)分 司 士 高 橋 明 夫

補正命令の日付 昭和 56 年 11 月 24 日

補 正 の 対 象 原簿の「委任状」の欄および明細書
の「図面の簡単な説明」の欄

補 正 の 内 容

別紙の通り。

56.12.23

特許願 58-4274(4)

提出

1. 委任状を別紙の通り補正する。
2. 明細書第 7 頁第 12 行～第 18 行目の図面の
図号を説明を次の通り補正する。

「図面の図号を説明

第 1 図は本発明の一実施例となるメタノール
燃料電池の構造を示す横断断面図および第
2 図は陽イオン交換樹脂膜のメタノール透過
係数と電池電圧との関係を示すグラフである
。」

以 上

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 102596 号(特開昭
58- 4274 号 昭和 58 年 1 月 11 日
発行 公開特許公報 58- 43 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 7(1)

特許公報 H01M 9/22	識別記号	序内整理番号
		7258-5H

訂 正 明 細 書

発明の名称 メタノール燃料電池

特許請求の範囲

1. 燃料極、酸化剤極および上記両電極間に介在する陽イオン交換膜を有するメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換膜が $1 \times 10^{-4} \text{ mol} / (\text{mol} / 4) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}$ 以下のメタノール透過係数を有するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

2. 燃料極、酸化剤極および上記両電極間に介在する陽イオン交換膜を有するメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換膜が $1 \times 10^{-4} \text{ mol} / (\text{mol} / 4) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}$ 以下のメタノール透過係数および $0.7 \Omega \text{ cm}$ 以下の電気抵抗を有するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明はメタノールを燃料とする燃料電池に関するものである。

メタノール燃料電池の基本的な構成要素はメタノール極、酸化剤極および上記両電極間に介在す

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 58 4 19

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

事 件 の 表 示

昭和 56 年 特許願第 102596 号

発 明 の 名 称

メタノール燃料電池

補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人

日 立 製 作 所

代 理 人

〒(〒100) 東京都千代田区九の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 法政 研究所(大代官)

〒(〒100) 作 理 士 高 橋 明

補 正 の 対 象 明細書全文

補 正 の 内 容 別紙のとおり



る電解質からなっている。そして、一般的にはメタノールの利用効率や放電特性を向上させるために、上記両電極間に陽イオン交換膜を設けている場合が多い。この陽イオン交換膜は燃料であるメタノールが酸化剤極の方に移行するのを抑え、メタノールが酸素と直接反応(燃焼反応)するのを防止する役目をする。更に水素イオンに対して良好な選択透過性を有し、優れた放電特性を与えるのに寄与する。しかしながら、この種のメタノール燃料電池にあつても十分な電池性能とメタノールの利用効率を有するまでには至っていない。

本発明の目的は電池性能、特に電池電圧が高く、かつメタノールの利用効率の高いメタノール燃料電池を提供することにある。

本発明者らは陽イオン交換膜について種々検討した。特にそのメタノール透過係数に着目し検討した結果、この透過係数が電池電圧とメタノールの利用効率に密接な関係を有し、しかも、その関係に特異な挙動を有することを発見した。これにより本発明が見出されたものである。

本発明は、メタノール極、酸化剤極および上記両電極間に介在する陽イオン交換膜を含むメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換膜が $1 \times 10^{-2} \text{ mol} / (\text{mol} / 2) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数を有するものであることを特徴とする。

本発明を第1図により説明する。第1図は単位セル1個からなるメタノール燃料電池の概略断面図で、1はメタノール極、2は酸化剤極、3は陽イオン交換膜、4はメタノールの水溶液または H_2SO_4 などの電解質とメタノールの水溶液（アノライト）、5は電池ケース、6はメタノールまたはアノライト供給口、7は炭酸ガス排出口、8は空気もしくは酸素などが供給される酸化剤室、9はその供給口、10は酸化剤あるいは酸化剤と水蒸気の排出口である。本発明によれば陽イオン交換膜3を $1 \times 10^{-2} \text{ mol} / (\text{mol} / 2) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数を有するものとしたことにより以下に詳述するように、電池電圧が高く、かつメタノールの利用効率を大巾に向上させることができる。

この効果は単位セルを幾つか組合せた所謂積層構造にした電池においても同様にもたらされるものである。

本発明における以下の実施例に基づき陽イオン交換膜のメタノール透過係数と電池電圧との関係を説明する。ここで、陽イオン交換膜を透過するメタノールの量（ $Q: \text{mol}$ ）は下式により求められる。

$$Q = P \cdot S \cdot C \cdot T$$

$$P: \text{透過係数} (\text{mol} / (\text{mol} / 2) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2)$$

$$S: \text{膜面積} (\text{cm}^2)$$

$$C: \text{膜両側のメタノール溶液相互の濃度差} (\text{mol} / 2)$$

$$T: \text{経過時間} (\text{min})$$

実施例1

種々のメタノール透過係数を有するスルホン酸型陽イオン交換膜を用い、第1図に示す構成の電池を組み立てた。この陽イオン交換膜は、電気透折用として知られているものであり、スチレンと

ジビニルベンゼンの共重合体を主成分としている。電気抵抗は、約 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。各電極としては、大きさ $95 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ のタンタル金塊に、ポリテトラフルオロエチレンを結着剤として白金黒を 1 cm^2 当り 20 mg 塗布して空気極（正極）及びメタノール極（負極）とした。各電極の厚さは 1 mm である。アノライトは硫酸濃度 3 M 、メタノール濃度 1 M のものを用いた。上記の正極及び負極の間には厚さ 0.1 から 0.2 mm の隔膜（イオン交換膜）をはさみ、互いに密着させたものを1単位セルとする。アノライト中のメタノールは負極1上で分解し水素イオンを発生する。水素イオンは陽膜（イオン交換膜）を透過して正極2で空気中の酸素と反応して水となる。この水は排出口10から排出される。メタノールが分解した時に電子を放出し、電子は外部回路を流して正極に達する。

上記電池につき、以下の条件により放電実験を行った。

$$\text{電流密度: } 40 \text{ mA} / \text{cm}^2$$

$$\text{温度: } 60^\circ \text{C}$$

実験結果を第2図に示す。

第2図から明らかなように、電池電圧はメタノール透過係数約 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} / (\text{mol} / 2) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ を境にそれ以下になると急激に上昇しており、良好な放電特性を示している。

また、上記実施例の電池において、メタノール透過係数約 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} / (\text{mol} / 2) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ の陽イオン交換膜を用い、電流密度 $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、温度 60°C で放電させた場合のメタノール利用効率は 83% である。

本発明者は陽イオン交換膜の電気抵抗についても検討した結果、 $0.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下のものを用いた場合には陽イオン交換膜の変形、変質を防止できることを見出した。即ち、膜の電気抵抗が高くと熱発生のためにその温度上昇により変形あるいは変質する。膜抵抗が $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ のものを用いた場合、 1 cm^2 当り、1分間の発熱量は $0.052 \text{ cal} / \text{min}$ で、膜厚 0.1 mm 、膜面積 1 cm^2 、膜の比熱 0.01 cal/g とすると、1分間当りの温度上昇は

5 度になる。陽イオン交換膜の殆んどものが 90 度程度で変形、変質するため、温度上昇は 80 度以下に抑えることが望ましい。そして、本発明者らによれば、熱放散の故に、90 度に上昇するには 10 分以上要することを実験的に確認した。そして、膜抵抗が $0.7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の場合、1 分間当りの温度上昇は 3.5 度となるが、熱放散により 80 度以上には温度上昇しないことを実験的に明らかにした。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例になるメタノール燃料電池の構造を示す概略断面図および第 2 図は陽イオン交換膜のメタノール透過係数と電池電圧との関係を示すグラフである。

1…メタノール極、2…酸化剤極、3…陽イオン交換膜、4…メタノールまたは電解質を含むメタノール、5…電池ケース、6…メタノールまたは電解質とメタノールの供給口、7…炭酸ガス排出口、8…酸化剤室、9…酸化剤供給口、10…酸化剤もしくは酸化剤と水蒸気の排出口。

以 上